



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 3/22	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/25399 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Juli 1997 (17.07.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05713 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. December 1996 (19.12.96) (30) Prioritätsdaten: 196 00 018.1 3. Januar 1996 (03.01.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOTTWITZ, Beatrix [DE/DE]; Urdenbacher Allee 51, D-40593 Düsseldorf (DE). POETHKOW, Jörg [DE/DE]; Hasseler Richtweg 79, D-40229 Düsseldorf (DE). UPADEK, Horst [DE/DE]; Im Sandforst 26, D-40883 Ratingen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: WASHING AGENTS WITH SPECIFIC OXIDIZED OLIGOSACCHARIDES (54) Bezeichnung: WASCHMITTEL MIT BESTIMMTEN OXIDIERTEN OLIGOSACCHARIDEN (57) Abstract <p>The most effective substances are continually being sought for use as so-called biologically degradable builder substances, which refer to naturally occurring materials or minimally altered derivatives thereof, for which one assumes that they exhibit a better degradability than do synthetic polymers of unsaturated mono- and dicarboxylic acids. It was found that an oligosaccharide, which has a -COOH group at its original reducing end instead of the -CH(OH)-CHO group, could more advantageously be used as a builder or co-builder component.</p> (57) Zusammenfassung <p>Beim Einsatz sogenannter biologisch abbaubarer Buildersubstanzen, worunter in der Natur vorkommende Stoffe oder möglichst gering abgewandelte Derivate von derartigen Naturstoffen verstanden werden, von denen man annimmt, daß sie eine bessere Abbaubarkeit aufweisen als synthetische Polymere ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren, sucht man immer noch nach möglichst wirksamen Substanzen. Es wurde gefunden, daß man vorteilhafterweise als Builder- beziehungsweise Cobuilderkomponente ein Oligosaccharid einsetzen kann, welches an seinem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe -CH(OH)-CHO eine Gruppe -COOH aufweist.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Waschmittel mit bestimmten oxidierten Oligosacchariden

Die vorliegende Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmittel, die als Builder- oder Co-builderkomponente ein Oligosaccharid enthalten, welches am reduzierenden Ende derart modifiziert worden ist, daß dort an Stelle einer Hydroxymethylenaldehyd-Einheit eine Carboxyleinheit vorliegt.

Wasch- und Reinigungsmittel enthalten normalerweise neben den für die Wasch- beziehungsweise Reinigungsleistung unverzichtbaren Tensiden auch sogenannte Buildersubstanzen, welche die Aufgabe haben, die Leistung der Tenside zu unterstützen, indem sie Härtebildner, das heißt im wesentlichen Calcium- und Magnesiumionen, so aus der Waschlauge eliminieren sollen, daß sie nicht in negativer Weise mit den Tensiden wechselwirken. Ein bekanntes Beispiel für solche, die Primärwaschkraft verbessernden Buildersubstanzen ist Zeolith Na-A, welcher bekanntermaßen in der Lage ist, mit insbesondere Calciumionen so stabile Komplexe zu bilden, daß deren Reaktion mit wasserhärtebildenden Anionen, insbesondere Carbonat, zu unlöslichen Verbindungen unterdrückt wird. Zusätzlich sollen die Builder, insbesondere in Textilwaschmitteln, die Wiederablagerung des von der Faser oder allgemein von der zu reinigenden Oberfläche abgelösten Schmutzes wie auch durch die Reaktion von wasserhärtebildenden Kationen mit wasserhärtebildenden Anionen sich bildenden unlöslichen Verbindungen auf das gereinigte Textil beziehungsweise die Oberfläche verhindern. Zu diesem Zweck setzt man üblicherweise sogenannte Co-Builder, in der Regel polymere Polycarboxylate, ein, die neben ihrem Beitrag zum Sekundärwaschvermögen vorteilhafterweise auch eine Komplexierwirkung gegen die wasserhärtebildenden Kationen aufweisen.

Die vorliegende Erfindung will einen Beitrag zum Einsatz sogenannter biologisch abbaubarer Buildersubstanzen leisten, worunter in der Natur vorkommende Stoffe oder möglichst gering abgewandelte Derivate von derartigen Naturstoffen verstanden werden, von denen man annimmt, daß sie eine bessere Abbaubarkeit aufweisen als synthetische Polymere ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren.

Gegenstand der Erfindung ist ein Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend Tensid, anorganischen Builder, Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, Bleichaktivator und/oder

Enzym, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es als Builder- beziehungsweise Cobuilderkomponente ein Oligosaccharid enthält, welches an seinem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$ eine Gruppe $-\text{COOH}$ aufweist.

Besonders überraschend ist, daß ein solches oxidativ modifiziertes Oligosaccharid unter Textilwaschbedingungen bei mindestens ebenso guten Aschewerten und mindestens ebenso guter Inkrustationsinhibierung eine deutlich bessere Vergrauungsinhibierung aufweist als übliche Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymere. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Oligosacchariden, die an ihrem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$ eine Gruppe $-\text{COOH}$ enthalten, als Vergrauungsinhibitoren in Waschmitteln und wäßrigen Waschflotten für die Textilwäsche. Ein Waschverfahren für Textilien in wäßriger, insbesondere tensidhaltiger Flotte unter Einsatz der genannten modifizierten Oligosaccharide als Vergrauungsinhibitoren ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

Bevorzugtes Monomer im nach oxidativer Modifikation erfindungsgemäß einzusetzenden Builder beziehungsweise Cobuilder ist Glukose. Der mittlere Oligomerisierungsgrad n , der als analytisch zu ermittelnde Größe auch gebrochene Zahlenwerte annehmen kann, liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 20, insbesondere 2 bis 10.

Das erfindungsgemäß als Builder beziehungsweise Cobuilder eingesetzte Oligosaccharid ist an seinem ursprünglich reduzierenden Ende oxidativ unter Verlust eines C-Atoms modifiziert worden. Falls das ursprünglich reduzierende Ende des Oligosaccharids eine Anhydroglukose-Einheit gewesen ist, liegt nach Modifikation eine Arabinonsäure-Einheit vor:



Diese oxidative Modifikation kann beispielsweise mit Hilfe von Fe-, Cu-, Ag-, Co- oder Ni-Katalysatoren, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 92/18542 beschrieben, mit Hilfe von Pd-, Pt-, Rh- oder Os-Katalysatoren, wie in der europäischen Patentschrift EP 0 232 202 beschrieben, oder mittels eines Chinon/Hydrochinon-Systems im Alkalischen unter Zusatz von Sauerstoff und gegebenenfalls Nachbehand-

lung mit Wasserstoffperoxid erfolgen.

Bei dem mittels derartiger Oxidationsverfahren modifizierbaren Oligosaccharid-Ausgangsstoff handelt es sich vorzugsweise um ein Oligosaccharid mit einem Dextrose-Equivalent (DE) im Bereich von 20 bis 50, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind insbesondere sogenannte Glukosesirupe (DE 20 - 37) und Dextrine, die beide durch partielle Hydrolyse von Stärke, die nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden kann, zugänglich sind und die als solche oder in höherpolymerer Form, beispielsweise als Stärke in obengenannten Oxidationsverfahren eingesetzt werden können, wenn unter den Bedingungen der Oxidation auch ein entsprechender Abbau der Polymerkettenstruktur der Stärke stattfindet.

In erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln ist vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 7 Gew.-% des oxidativ modifizierten Oligosaccharids, das normalerweise in Form seines Alkalisalzes eingesetzt wird, enthalten. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung und des erfindungsgemäßen Waschverfahrens sind Konzentrationen an oxidativ modifiziertem Oligosaccharid in der Waschflotte von 0,001 Gew.-% bis 0,05 Gew.-% bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, die als insbesondere teilchenförmige Feststoffe, Pasten, homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem erfindungsgemäß eingesetzten Wirkstoff im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können insbesondere oberflächenaktive Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, zusätzliche Buildersubstanzen, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, Abrasivmittel sowie Farb- und Duftstoffe, enthalten.

Vorzugsweise enthält ein erfindungsgemäßes Mittel zusätzlich zum oxidativ modifizierten Oligosaccharid einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen (Haupt-)Builder. Buildersubstanzen sind insgesamt

in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten.

Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphosphat, in Betracht. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, Zeolith P und gegebenenfalls Zeolith X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:2 bis 1:2,8. Solche mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:1,9 bis 1:2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na₂Si_xO_{2x+1} · y H₂O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate (Na₂Si₂O₅ · y H₂O) bevorzugt, wobei β-Natriumdi-

silikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. δ -Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 293 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, vorzugsweise 4:1 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer

weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/ oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C_3 - C_8 -Carbonsäure und vorzugsweise von einer C_3 - C_4 -Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C_4 - C_8 -Dicarbonsäure, vorzugsweise einer C_4 - C_8 -Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, in denen kurzkettige Carbonsäuren, beispielsweise von C_1 - C_4 -Carbonsäuren, mit Vinylalkohol verestert sind. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C_1 - C_4 -Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di-

oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Unter diesen besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 und 200 000, vorzugsweise zwischen 200 und 50 000 und insbesondere zwischen 3 000 und 10 000 auf. Weitere Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren gelangen in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, zum Einsatz.

Durch den Einsatz von wie oben beschrieben oxidativ modifizierten Oligosacchariden ist es möglich, auf derartige konventionelle organische Co-BUILDER vollständig zu verzichten, ohne daß man Einbußen der Leistung des Wasch- oder Reinigungsmittels erleidet. Gewünschtenfalls können die genannten konventionellen organischen Buildersubstanzen in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 4 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

Derartige Tenside sind in den erfindungsgemäßen Reinigungs- oder Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten. In erfindungsgemäßen Mitteln für die Reinigung von Geschirr können die genannten Untergrenzen jedoch unterschritten werden; der Tensidgehalt in derartigen Mitteln liegt vorzugsweise bei 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-%.

Als Bleichmittel auf Persauerstoffbasis, die in erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können, kommen insbesondere organische Persäuren, Wasserstoffperoxid und unter den Wasch- beziehungsweise Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Falls ein erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind sie in Mengen von vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten, wobei Natriumpercarbonat besonders bevorzugt ist. Es kann nach bekannten Verfahren hergestellt und gewünschtenfalls in granularer Form konfektioniert beziehungsweise stabilisiert werden, wie es zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 91/15423, WO 92/17400, WO 92/17404, WO 93/04159, WO 93/04982, WO 93/20007, WO 94/03553, WO 94/05594, WO 94/14701, WO 94/14702,

WO 94/24044, WO 95/02555, WO 95/02672, WO 95/06615, WO 95/15291 oder WO 95/15292 bekannt ist. Bevorzugt setzt man ein mit speziellen Boraten stabilisiertes Alkalipercarbonat, wie aus den europäischen Patentanmeldungen EP 459 625, EP 487 256 oder EP 567 140 bekannt, oder ein mit einer Kombination von Alkalisalzen umhülltes Alkalipercarbonat, wie aus den europäischen Patentanmeldungen EP 623 553 oder EP 592 969 bekannt, ein.

Zu den gegebenenfalls in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Bleichaktivatoren gehören insbesondere Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure und/oder Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben. Geeignet sind insbesondere Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen aufweisen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbit und Mannit, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Bleichaktivatorkombinationen können eingesetzt werden. Zusätzlich oder anstatt derartiger Bleichaktivatoren können als sogenannte Bleichkatalysatoren Salze beziehungsweise Komplexe von Übergangsmetallen, wie Mn, Co, oder Fe eingesetzt werden.

Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Hemicellulasen, Xylanasen, Cellulasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmel-

dungen WO 92/11347 oder WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen von vorzugsweise nicht über 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten.

Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diöle mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

Zusätzlich können die Mittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzymstabilisatoren, zusätzliche Vergrauungsinhibitoren wie Carboxymethylcellulose, Farbübertragungsinhibitoren, beispielsweise Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylpyrrolidin-N-oxid, Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, und optische Aufheller, beispielsweise Stilbendisulfonsäurederivate.

Die Herstellung erfindungsgemäßer fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann auf bekannte Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Enzyme, Bleichmittel und eventuelle weitere thermisch empfindliche Inhaltsstoffe

gegebenenfalls später separat zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 486 592 bekanntes, einen Extrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Flüssige beziehungsweise pastöse erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel in Form von übliche Lösungsmittel enthaltenden Lösungen werden in der Regel durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

Beispiele

Beispiel 1: Primärwaschkraft

Zu einem Basiswaschmittel **BW**, enthaltend 15 Gew.-% einer 2:1-Mischung aus Natriumalkylbenzolsulfonat und Natriumfettalkylsulfat, 1 Gew.-% Seife, 4 Gew.-% 5-fach ethoxylierten C_{12/18}-Alkohol, 25 Gew.-% Zeolith Na-A, 16 Gew.-% Natriumperborat-Monohydrat, 6 Gew.-% TAED und auf 100 Gew.-% Enzymgranulate, Schauminhibitorgranulat, Wasser und Salze wurden, bezogen auf das Basiswaschmittel, 5,5 Gew.-% am reduzierenden Ende oxidativ modifizierter Oligosaccharid-Co-Builder **B1** mit mittlerem Oligomerisierungsgrad ca. 2,5 (**M1**), 5,5 Gew.-% am reduzierenden Ende oxidativ modifizierter Oligosaccharid-Co-Builder **B2** mit mittlerem Oligomerisierungsgrad ca. 15 (**M2**) beziehungsweise zum Vergleich 5,5 Gew.-% Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymer (**V1**) gegeben.

Zur Bestimmung des Primärwaschvermögens wurde mit Staub/Hautfett (standardisierte Testanschmutzung) verunreinigtes Baumwollgewebe bei 90°C (Waschmitteldosierung 105 g; Wasserhärte 23 °d) in einer Haushaltswaschmaschine (Miele® W914 Novotronic) gewaschen. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Remissionswerte in % (bestimmt unter Verwendung von Ba₂SO₄ als Weiß-Standard) als Ergebnis von Doppelbestimmungen angegeben. Es zeigte sich, daß ein erfindungsgemäßes Mittel **M1** oder **M2** ein geringfügig besseres Primärwaschvermögen aufweist als ein Mittel **V1**, welches lediglich konventionellen organischen Co-Builder enthält.

Tabelle 1: Primärwaschkraft

Mittel	Remission [%]
M1	78,2
M2	77,4
V1	76,5

Beispiel 2: Bestimmung des Sekundärwaschvermögens

Saubere Gewebeproben wurden 25-mal unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen mit den Mitteln **M1** beziehungsweise **V1** gewaschen, anschließend getrocknet, eingewogen und verascht. Nach dem Erkalten wurde der Glührückstand zurückgewogen. In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die so erhaltenen Aschewerte, ausgedrückt in Prozent der Einwage, angegeben. Zum Vergleich ist der Anfangswert (nicht gewaschenes Gewebe) mit angegeben.

Tabelle 2: Aschewerte [%]

Mittel	Asche [%] bei Gewebe		
	A	B	C
AW	0,37	0,12	1,05
M1	3,50	2,15	3,31
V1	4,12	2,36	3,45

Gewebe **A:** WFK-Testgewebe

B: Bleichnessel

C: Frottee

Zur Bestimmung der Inkrustation wurden wie oben beschrieben gewaschene Gewebeproben ausgewogen und dann in einer 5 %igen EDTA-Lösung mit einem Flottenverhältnis von 1 : 20 (Textileinwaage zu EDTA-Lösung) ausgekocht und anschließend mit destilliertem Wasser mehrmals gründlich gespült. Die Gewebe wurden getrocknet und wieder gewogen. Die Gewichts Differenz der Proben vor und nach der Behandlung, ausgedrückt in Prozent der Einwage, ergibt die lösliche Inkrustation.

Die exkrustierten Gewebeabschnitte wurden anschließend wie oben beschrieben verascht. Die ermittelten Werte stellen die Restasche (unlösliche Anteile) dar.

Die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Inkrustation und Restasche

Mittel	Inkrustation [%] bei Gewebe		Restasche [%] bei Gewebe	
	A	B	A	B
AW	2,69	2,00	0,13	0,05
M1	7,23	5,56	0,10	0,06
V1	8,25	5,69	0,12	0,05

Gewebe A: WFK-Testgewebe

B: Bleichnessel

Wie in Beispiel 1 angegeben, wurde die Remission der 25 mal mit dem jeweiligen Mittel gewaschenen Testgewebe bestimmt, um die durch die Waschvorgänge hervorgerufene Vergrauung der Gewebe festzustellen. In der nachfolgenden Tabelle 4 sind die gemessenen Remissionswerte (niedrige Werte bedeuten hohe Vergrauung) als Mittelwerte von Doppelbestimmungen aufgeführt.

Tabelle 4: Vergrauung [% Remission]

Mittel	bei Gewebe		
	A	B	C
AW	81,2	82,3	83,4
M1	73,2	75,7	75,6
V1	76,2	74,3	73,7

Gewebe A: WFK-Testgewebe

B: Bleichnessel

C: Frottee

Patentansprüche

1. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend Tensid, anorganischen Builder, Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, Bleichaktivator und/oder Enzym, dadurch gekennzeichnet, daß es als Builder- beziehungsweise Cobuilderkomponente ein Oligosaccharid enthält, welches an seinem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$ eine Gruppe $-\text{COOH}$ aufweist.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Oligomerisierungsgrad des modifizierten Oligosaccharids im Bereich von 2 bis 20, insbesondere 2 bis 10 liegt.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß am ursprünglich reduzierenden Ende des Oligosaccharids eine Arabinonsäure-Einheit vorliegt.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 7 Gew.-% des oxidativ modifizierten Oligosaccharids enthält.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-% Builder, 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-% Tensid, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% Enzym und/oder nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-% wassermischbares Lösungsmittel enthält.
6. Mittel für die Reinigung von Geschirr nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tensid enthält.
7. Verwendung von Oligosacchariden, die an ihrem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$ eine Gruppe $-\text{COOH}$ aufweisen, als Vergrauungsinhibitoren in Waschmitteln für die Textilwäsche.

8. Verwendung von Oligosacchariden, die an ihrem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$ eine Gruppe $-\text{COOH}$ aufweisen, als Vergrauungsinhibitoren in wäßrigen Waschflotten für die Textilwäsche.
9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an oxidativ modifiziertem Oligosaccharid in der Waschflotte von 0,001 Gew.-% bis 0,05 Gew.-% beträgt.
10. Waschverfahren für Textilien in wäßriger, insbesondere tensidhaltiger Flotte, dadurch gekennzeichnet, daß man Oligosaccharide, die an ihrem ursprünglich reduzierenden Ende statt der Gruppe $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$ eine Gruppe $-\text{COOH}$ aufweisen, als Vergrauungsinhibitoren einsetzt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an oxidativ modifiziertem Oligosaccharid in der Waschflotte von 0,001 Gew.-% bis 0,05 Gew.-% beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/05713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 42 28 786 A (HENKEL KGAA.) 3 March 1994 see the whole document ---	1,5,6
A	WO 93 08251 A (HENKEL KGAA.) 29 April 1993 see claims ---	1,5,7,8, 10
A	WO 92 18542 A (NOVAMONT SPA.) 29 October 1992 see page 7; claims 1,11,12 ---	1,7,8
A	DE 25 21 133 A (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT) 25 November 1976 see page 1 - page 2; claims; examples --- -/--	1,5,7,8, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 March 1997

Date of mailing of the international search report

24.03.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Serbetsoglou, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/05713

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 22 33 977 A (UNILEVER NV.) 1 February 1973 see page 1 - page 7 -----	1,7,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/05713

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4228786 A	03-03-94	WO 9405762 A EP 0656937 A JP 8500626 T	17-03-94 14-06-95 23-01-96
WO 9308251 A	29-04-93	DE 4134914 A AT 138971 T CA 2122136 A DE 59206510 D EP 0609273 A ES 2088157 T JP 7500853 T US 5501814 A	29-04-93 15-06-96 29-04-93 11-07-96 10-08-94 01-08-96 26-01-95 26-03-96
WO 9218542 A	29-10-92	IT 1245063 B AU 1587792 A CA 2108286 A EP 0579664 A JP 6506495 T	13-09-94 17-11-92 13-10-92 26-01-94 21-07-94
DE 2521133 A	25-11-76	NONE	
DE 2233977 A	01-02-73	US 3873614 A CA 959047 A FR 2145722 A GB 1385403 A NL 7209737 A SE 395008 B	25-03-75 10-12-74 23-02-73 26-02-75 16-01-73 25-07-77

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D3/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 42 28 786 A (HENKEL KGAA.) 3.März 1994 siehe das ganze Dokument ---	1,5,6
A	WO 93 08251 A (HENKEL KGAA.) 29.April 1993 siehe Ansprüche ---	1,5,7,8, 10
A	WO 92 18542 A (NOVAMONT SPA.) 29.Oktober 1992 siehe Seite 7; Ansprüche 1,11,12 ---	1,7,8
A	DE 25 21 133 A (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT) 25.November 1976 siehe Seite 1 - Seite 2; Ansprüche; Beispiele --- -/--	1,5,7,8, 10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13.März 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24.03.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Serbetsoglou, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 22 33 977 A (UNILEVER NV.) 1. Februar 1973 siehe Seite 1 - Seite 7 -----	1,7,8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05713

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4228786 A	03-03-94	WO 9405762 A EP 0656937 A JP 8500626 T	17-03-94 14-06-95 23-01-96
-----	-----	-----	-----
WO 9308251 A	29-04-93	DE 4134914 A AT 138971 T CA 2122136 A DE 59206510 D EP 0609273 A ES 2088157 T JP 7500853 T US 5501814 A	29-04-93 15-06-96 29-04-93 11-07-96 10-08-94 01-08-96 26-01-95 26-03-96
-----	-----	-----	-----
WO 9218542 A	29-10-92	IT 1245063 B AU 1587792 A CA 2108286 A EP 0579664 A JP 6506495 T	13-09-94 17-11-92 13-10-92 26-01-94 21-07-94
-----	-----	-----	-----
DE 2521133 A	25-11-76	KEINE	
-----	-----	-----	-----
DE 2233977 A	01-02-73	US 3873614 A CA 959047 A FR 2145722 A GB 1385403 A NL 7209737 A SE 395008 B	25-03-75 10-12-74 23-02-73 26-02-75 16-01-73 25-07-77
-----	-----	-----	-----